

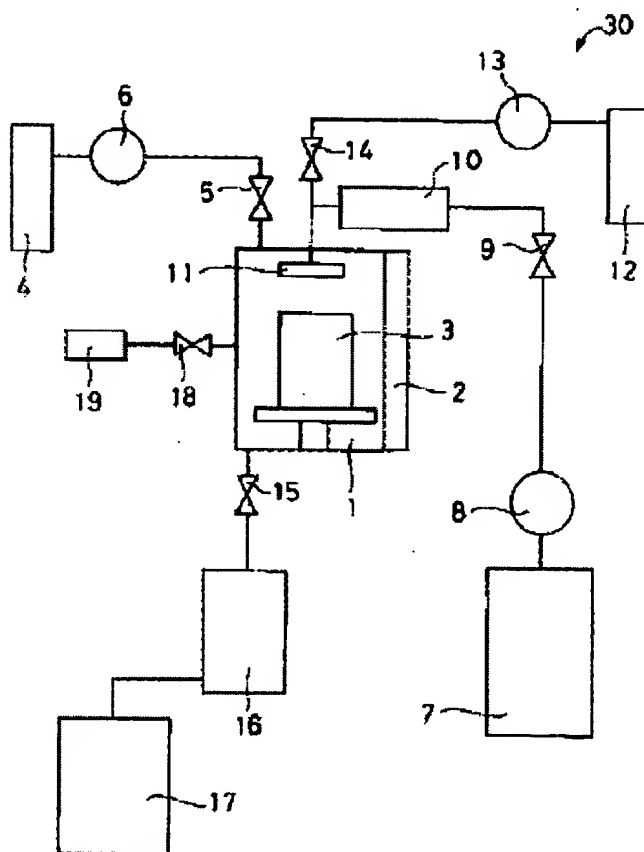
# APPARATUS AND METHOD FOR REMOVING ORGANIC POLYMER SUBSTANCE

**Patent number:** JP2002343760  
**Publication date:** 2002-11-29  
**Inventor:** ONO HITOSHI  
**Applicant:** SHARP KK  
**Classification:**  
- international: H01L21/304; B08B3/08; B08B5/00; B08B7/00;  
H01L21/027; H01L21/306; H01L21/3065  
- european:  
**Application number:** JP20010151127 20010521  
**Priority number(s):** JP20010151127 20010521

Report a data error here

## Abstract of JP2002343760

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide the removing apparatus of organic polymer substances that can reduce tact time required for treatment without contaminating an object to be washed with metal and organic impurities or the like being eluted from a pressure resistant tank by fluid, when the organic polymer substances are removed from the object to be washed where the organic polymer substance adheres or welds, and to provide the removing method of the organic polymer substances. **SOLUTION:** This removing apparatus 30 comprises a pressure resistant tank 1 with a lid 2 for accommodating an object 3 to be washed, a high-pressure gas container 4, valves 5, 9, 14, and 18, a compressor 6, a solvent tank 7, high-pressure pumps 8 and 13, a heater 10, a nozzle 11, a removal acceleration constituent tank 12, a pressure adjustment valve 15, a reduced-pressure container 16, a solvent separation tank 17, and a heating gas-manufacturing apparatus 19. The object 3 to be washed is put in the pressure resistant tank 1, gas having specific pressure is filled, and fluid having specific temperature is sprayed at a pressure higher than the specific pressure.



(11)特許出願公開番号

特開2002-343760

(P2002-343760A)

(43)公開日 平成14年11月29日(2002.11.29)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ページ* (参考)
H 0 1 L 21/304	6 4 3	H 0 1 L 21/304	6 4 3 Z 3 B 1 1 6
			6 4 3 C 3 B 2 0 1
	6 4 5		6 4 5 A 5 F 0 0 4
	6 4 7		6 4 7 Z 5 F 0 4 3
	6 4 8		6 4 8 G 5 F 0 4 6
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2001-151127(P2001-151127)	(71)出願人	000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(22)出願日	平成13年5月21日(2001.5.21)	(72)発明者	小野 仁史 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内
		(74)代理人	100075557 弁理士 西教 圭一郎

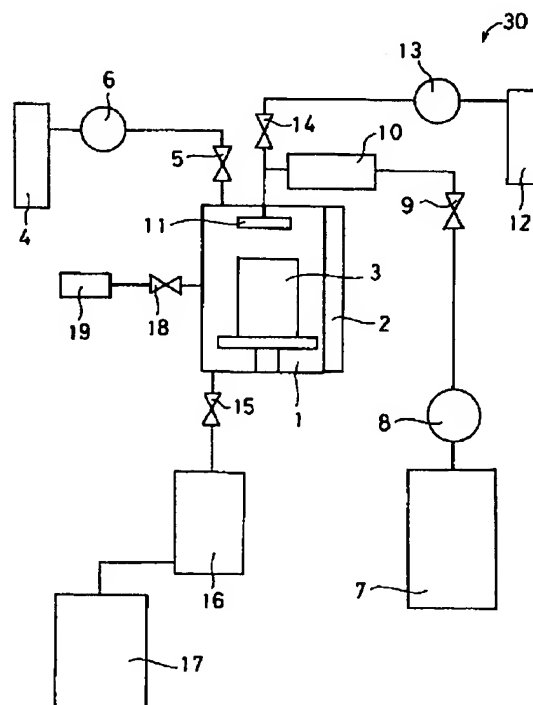
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機高分子物質の除去装置および除去方法

(57) 【要約】

【課題】 有機高分子物質の付着または溶着した被洗浄物から有機高分子物質を除去するとき、流体により耐圧槽から溶出する金属不純物、有機不純物などによって被洗浄物を汚染させず、さらに、処理に必要なタクトタイムを短縮することができる有機高分子物質の除去装置および除去方法を提供する。

【解決手段】 除去装置３０は、蓋２を有し被洗浄物３を収納する耐圧槽１、高圧ガス容器４、バルブ５、９、１４、１８、コンプレッサ６、溶媒タンク７、高圧ポンプ８、１３、ヒーター１０、ノズル１１、除去促進成分タンク１２、圧力調整バルブ１５、減圧容器１６、溶媒分離タンク１７、加熱ガス製造装置１９から成る。被洗浄物３を耐圧槽１に入れ、所定の圧力の気体を充填し、前記所定の圧力以上の圧力で所定の温度の流体をノズル１１で被洗浄物３に圧散する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 流体を用いて被洗浄物に付着または溶着した有機高分子物質を物理的かつ化学的に除去する有機高分子物質の除去装置であって、前記被洗浄物を収納し前記有機高分子物質を除去するための耐圧槽と、

該耐圧槽に所定の圧力の気体を充填する気体充填手段と、

該耐圧槽の被洗浄物に、前記所定の圧力以上の圧力で、所定の温度の流体を圧散する流体圧散手段とを含むことを特徴とする有機高分子物質の除去装置。

【請求項2】 前記被洗浄物は、半導体ウエハ、ガラス材またはセラミックス材であることを特徴とする請求項1記載の有機高分子物質の除去装置。

【請求項3】 前記流体は、亜臨界状態ないし超臨界状態の水、もしくは亜臨界状態ないし超臨界状態の極性溶媒であることを特徴とする請求項1記載の有機高分子物質の除去装置。

【請求項4】 前記気体は、不活性ガスであることを特徴とする請求項1記載の有機高分子物質の除去装置。

【請求項5】 前記流体圧散手段において、流体を圧散するための流体噴出口は、層状に流体を圧散するスリットノズル、霧状に流体を圧散する噴霧ノズル、および扇型膜状に流体を圧散するシャワーノズルのうち、少なくとも1つを用いることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の有機高分子物質の除去装置。

【請求項6】 前記流体圧散手段は、前記有機高分子物質の除去促進成分を添加する除去促進成分添加手段を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の有機高分子物質の除去装置。

【請求項7】 加熱されたガスを流入することで耐圧槽内の被洗浄物を昇温する被洗浄物加熱手段を含むことを特徴とする請求項1記載の有機高分子物質の除去装置。

【請求項8】 前記流体圧散手段による流体の圧散と並行して、前記流体圧散手段により除去された有機高分子物質が混入した流体を、耐圧槽から排出する流体排出手段を含むことを特徴とする請求項1記載の有機高分子物質の除去装置。

【請求項9】 前記気体充填手段により耐圧槽に充填された気体と、前記流体圧散手段により圧散される流体との圧力差は、490kPa以下であることを特徴とする請求項1記載の有機高分子物質の除去装置。

【請求項10】 被洗浄物に付着または溶着した有機高分子物質の除去が終了した時期を、被洗浄物の表面の温度変化、流体の圧力変化、および流体の温度変化のうち、少なくとも1つを利用して判定する手段を含むことを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の有機高分子物質の除去装置。

【請求項11】 流体を用いて被洗浄物に付着または溶着した有機高分子物質を物理的かつ化学的に除去する有

機高分子物質の除去方法であって、

前記被洗浄物を耐圧槽に収納する工程と、

前記耐圧槽に所定の圧力の気体を充填する工程と、

前記耐圧槽内の前記被洗浄物に、前記所定の圧力以上の圧力で、所定の温度の流体を圧散することで、前記被洗浄物に付着または溶着した有機高分子物質を除去する工程とを含むことを特徴とする有機高分子物質の除去方法。

【請求項12】 有機高分子物質が除去された前記被洗浄物を前記耐圧槽から取り出すために、前記耐圧槽内の圧力を大気圧に減圧する工程をさらに含むことを特徴とする請求項11記載の有機高分子物質の除去方法。

【請求項13】 前記耐圧槽の内外の圧力差を利用する方法、前記耐圧槽と流体を排出する廃液槽との高低差を利用する方法、および、前記耐圧槽を傾斜させる方法のうち少なくとも1つの方法により、流体を圧散することで除去された有機高分子物質が混入した流体を前記耐圧槽から排出する工程を含むことを特徴とする請求項11または12記載の有機高分子物質の除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、流体を用いて、ワーク、治具、工具、装置などの被洗浄物に付着または溶着した有機高分子物質を物理的かつ化学的に除去する有機高分子物質の除去装置および除去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来技術として、特許第3042076号公報および特開2000-10301号公報に、流体を用いて高分子化合物を分解する方法が開示されている。

【0003】特許第3042076号公報には、超臨界状態または亜臨界状態の水を用いることで、実質的に酸またはアルカリを存在させずに、天然または合成高分子化合物の選択的加水分解を行う方法が開示されている。

【0004】また、特開2000-10301号公報には、密閉状態で高圧にした液体状態、または超臨界状態の水の分解作用により、被洗浄物からレジストを除去する方法が開示されている。

【0005】上述した従来技術における方法は、スタティック方式およびダイナミック方式に分類される方法である。かかる方法では、まず、高分子化合物の分解反応などを起こさせる耐圧槽内に、分解する対象を含有する資源や、分解する対象が付着した被洗浄物を入れる。ついで、高分子化合物の分解を行う流体である溶媒をポンプで圧送し、耐圧槽を溶媒で満たすことで加圧する。ついで、このように形成された超臨界状態、亜臨界状態、液化ガス状態などの溶媒により、高分子化合物を分解する。また、前述した公報には特に記載されていないが、前記洗浄物などを細かく破碎して、溶媒とともに耐圧槽にポンプで圧送する場合も考えられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述の方法には、以下のような問題点がある。

【0007】第一の問題点は、これらの方法は、耐圧槽内に反応性の高い溶媒を満たすため、該溶媒が耐圧槽の内壁に長時間接触し、耐圧槽からの金属不純物、有機不純物などの溶出が起こり、溶媒中に溶出した金属不純物、有機不純物などが、被洗浄物などに対して悪影響を及ぼすという点である。

【0008】第二の問題点は、上述したように目的の超臨界状態、亜臨界状態、液化ガス状態などの溶媒を形成するには、溶媒に圧力をかけることにより溶媒の密度を高くする必要がある。したがって、溶媒が高分子化合物の分解に必要な条件に達するまで、高压ポンプにて溶媒の圧送を長時間行わなければならない、1回の処理に必要なタクトタイムが長くなるという点である。

【0009】本発明の目的は、有機高分子物質の付着または溶着した被洗浄物から有機高分子物質を除去するとき、流体により耐圧槽から溶出する金属不純物、有機不純物などによって被洗浄物を汚染させず、さらに、処理に必要なタクトタイムを短縮するができる有機高分子物質の除去装置および除去方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、流体を用いて被洗浄物に付着または溶着した有機高分子物質を物理的かつ化学的に除去する有機高分子物質の除去装置であって、前記被洗浄物を収納し前記有機高分子物質を除去するための耐圧槽と、該耐圧槽に所定の圧力の気体を充填する気体充填手段と、該耐圧槽の被洗浄物に、前記所定の圧力以上の圧力で、所定の温度の流体を圧散する流体圧散手段とを含むことを特徴とする有機高分子物質の除去装置である。

【0011】本発明に従えば、耐圧槽内の被洗浄物に、溶媒である流体を圧散して有機高分子物質を除去する。つまり、耐圧槽と溶媒とが接触する前に、被洗浄物上で流体が有機高分子物質を除去する。したがって、流体が耐圧槽の内壁に長時間接触せず、耐圧槽の内壁の腐食がない。また、事前に気体充填手段によって、溶媒となる流体以外の気体で耐圧槽内を加圧した後に、流体を圧散するので、流体が有機高分子物質の除去に必要な条件に達するまで、長時間高压ポンプにて流体を圧送するが必要ない。

【0012】また本発明は、前記被洗浄物は、半導体ウエハ、ガラス材またはセラミックス材であることを特徴とする。

【0013】本発明に従えば、半導体ウエハ、ガラス材またはセラミックス材などのワークに付着したレジストなどの有機高分子物質の除去ができる。

【0014】また本発明は、前記流体は、亜臨界状態ないし超臨界状態の水、もしくは亜臨界状態ないし超臨界

状態の極性溶媒であることを特徴とする。

【0015】本発明に従えば、前記流体が、亜臨界状態ないし超臨界状態の水、もしくは亜臨界状態ないし超臨界状態の極性溶媒であるので、かかる流体が物質中を拡散しやすく、被洗浄物の微細な部分に浸透しやすい。

【0016】また本発明は、前記気体は、不活性ガスであることを特徴とする。本発明に従えば、前記気体が、不活性ガスであるので、被洗浄物と化学反応を起こすといったことがなく、また、取り扱いが容易である。

10 【0017】また本発明は、前記流体圧散手段において、流体を圧散するための流体噴出口は、層状に流体を圧散するスリットノズル、霧状に流体を圧散する噴霧ノズル、および扇型膜状に流体を圧散するシャワーノズルのうち、少なくとも1つを用いることを特徴とする。

20 【0018】本発明に従えば、前記流体圧散手段において、スリットノズル、噴霧ノズル、およびシャワーノズルのうち、少なくとも1つを用いるので、洗浄物に向けて効率よく流体を圧散でき、耐圧槽の内壁に流体が飛び散りにくい。また、圧散による被洗浄物にかかる流体の圧力が強い。

【0019】また本発明は、前記流体圧散手段は、前記有機高分子物質の除去促進成分を添加する除去促進成分添加手段を含むことを特徴とする。

【0020】本発明に従えば、前記流体圧散手段に、前記有機高分子物質の除去促進成分を添加する除去促進成分添加手段を含むので、被洗浄物に付着または溶着した有機高分子物質の除去をより確実に短時間でできる。

30 【0021】また本発明は、加熱されたガスを流入することで耐圧槽内の被洗浄物を昇温する被洗浄物加熱手段を含むことを特徴とする。

【0022】本発明に従えば、加熱されたガスを流入することで耐圧槽内の被洗浄物を昇温する被洗浄物加熱手段を含むので、耐圧槽内を減圧した後、被洗浄物を耐圧槽から取り出すときに結露が生じない。

【0023】また本発明は、前記流体圧散手段による流体の圧散と並行して、前記流体圧散手段により除去された有機高分子物質が混入した流体を、耐圧槽から排出する流体排出手段を含むことを特徴とする。

40 【0024】本発明に従えば、前記流体圧散手段による流体の圧散と並行して、有機高分子物質が混入した流体を耐圧槽から排出するので、被洗浄物から除去された有機高分子物質を含んだ流体が、耐圧槽内に溜まらず、該流体が耐圧槽の内壁に長時間接触しない。

【0025】また本発明は、前記気体充填手段により耐圧槽に充填された気体と、前記流体圧散手段により圧散される流体との圧力差は、490kPa以下であることを特徴とする。

50 【0026】本発明に従えば、前記気体充填手段により耐圧槽に充填された気体と前記流体圧散手段により圧散される流体との圧力差は、490kPa以下であるの

で、圧散による力で、被洗浄物を破損させることなく有機高分子物質を除去できる。

【0027】また本発明は、被洗浄物に付着または溶着した有機高分子物質の除去が終了した時期を、被洗浄物の表面の温度変化、流体の圧力変化、および流体の温度変化のうち、少なくとも1つを利用して判定する手段を含むことを特徴とする。

【0028】本発明に従えば、被洗浄物に付着または溶着した有機高分子物質の除去が終了した時期を、被洗浄物の表面の温度変化、流体の圧力変化、および流体の温度変化のうち、少なくとも1つを利用して判定するので、被洗浄物に付着または溶着した有機高分子物質の除去が終了した時期を正確に判定することができる。

【0029】また本発明は、流体を用いて被洗浄物に付着または溶着した有機高分子物質を物理的かつ化学的に除去する有機高分子物質の除去方法であって、前記被洗浄物を耐圧槽に収納する工程と、前記耐圧槽に所定の圧力の気体を充填する工程と、前記耐圧槽内の前記被洗浄物に、前記所定の圧力以上の圧力で、所定の温度の流体を圧散することで、前記被洗浄物に付着または溶着した有機高分子物質を除去する工程とを含むことを特徴とする有機高分子物質の除去方法である。

【0030】本発明に従えば、気体で耐圧槽内を加圧した後に、耐圧槽内の被洗浄物に流体を圧散することで前記被洗浄物に付着または溶着した有機高分子物質を除去するので、耐圧槽内に反応性の高い流体を満たす必要がなく、該流体が耐圧槽の内壁に長時間接触しない。また、流体が有機高分子物質の除去に必要な条件に達するまで、長時間高圧ポンプにて流体を圧送するが不要ない。

【0031】また本発明は、有機高分子物質が除去された前記被洗浄物を前記耐圧槽から取り出すために、前記耐圧槽内の圧力を大気圧に減圧する工程をさらに含むことを特徴とする。

【0032】本発明に従えば、有機高分子物質が除去された前記被洗浄物を前記耐圧槽から取り出すために、前記耐圧槽内の圧力を大気圧に減圧する工程をさらに含むので、耐圧槽から安全に被洗浄物を取り出すことができる。

【0033】また本発明は、前記耐圧槽の内外の圧力差を利用する方法、前記耐圧槽と流体を排出する廃液槽との高低差を利用する方法、および、前記耐圧槽を傾斜させる方法のうち少なくとも1つの方法により、流体を圧散することで除去された有機高分子物質が混入した流体を前記耐圧槽から排出する工程を含むことを特徴とする。

【0034】本発明に従えば、前記耐圧槽の内外の圧力差を利用したり、前記耐圧槽と前記流体を排出する廃液槽との高低差を利用したり、および、前記耐圧槽を傾斜させたりすることで、有機高分子物質が混入した流体を

前記耐圧槽から排出するので、ポンプなどを用いることなく、低コストで確実に流体を排出することができる。このように排出することで、耐圧槽内に有機高分子物質が混入した流体が溜まらず、該流体が耐圧槽の内壁に長時間接触するといったことが防がれる。

【0035】

【発明の実施の形態】図1は本発明の実施の一形態である有機高分子物質の除去装置30の概略図である。有機高分子物質の除去装置30は、流体を用いて、ワーク、治具、工具、装置などの被洗浄物に付着または溶着した有機高分子物質を物理的かつ化学的に除去する装置である。

【0036】除去装置30は、蓋2を有し被洗浄物3を収納する耐圧槽1、高圧ガス容器4、バルブ5、9、14、18、コンプレッサー6、溶媒タンク7、高圧ポンプ8、13、ヒーター10、ノズル11、除去促進成分タンク12、圧力調整バルブ15、減圧容器16、溶媒分離タンク17、および加熱ガス製造装置19を含んで構成される。

【0037】耐圧槽1は、蓋2を有する容器であり、この蓋2を開いて被洗浄物3が耐圧槽3内に収納される。

【0038】高圧ガス容器4には、耐圧槽1内を所定の圧力にするための気体が貯蔵されている。該高圧ガス容器4には、前記気体を昇圧するためのコンプレッサー6が接続されており、該コンプレッサー6は、バルブ5を介して耐圧槽1に接続されている。

【0039】溶媒タンク7には、被洗浄物3に付着または溶着した有機高分子物質を除去するための流体が入っている。該溶媒タンク7には、前記流体を昇圧するための高圧ポンプ8が接続されており、該高圧ポンプ8は、バルブ9を介して前記流体を所定の温度に昇温するためのヒーター10に接続されている。さらに、前記ヒーター10は、ノズル11に接続されている。該ノズル11は、耐圧槽1の内部に設けられ、有機高分子物質が付着または溶着した被洗浄物に向けて流体を圧散する。

【0040】除去促進成分タンク12には、有機高分子物質の除去を促進する成分が入っている。該除去促進成分タンク12には、前記除去促進成分を昇圧するための高圧ポンプ13が接続されており、該高圧ポンプ13には、バルブ14が接続されている。バルブ14は、該バルブ14を通過した除去促進成分が、前記ヒーター10によって加熱された前記流体と混合するように、ヒーター10の出口に接続されている。

【0041】圧力調整バルブ15は、耐圧槽1の外側に設けられており、該圧力調整バルブ15を開閉することで耐圧槽1内の圧力を調整したり、耐圧槽1内に溜まる流体を耐圧槽1の外に排出する。かかる圧力調整バルブ15には、除去された有機高分子物質が混入した流体を回収するための減圧容器16が接続されている。また、該減圧容器16には、流体から除去された有機高分子物

質が分離された上澄み液を回収する溶媒分離タンク17が接続されている。

【0042】加熱ガス製造装置19は、バルブ18を介して耐圧槽1に接続されている。該加熱ガス製造装置19において、ガスを加熱し、バルブ18を通して有機高分子物質の除去が終了した被洗浄物3に加熱ガスを吹き付け、被洗浄物3を昇温させる。

【0043】図2は本発明の実施の他の形態である有機高分子物質の除去方法を示す工程図である。以下に、図1および図2を参照して、液晶パネル製造装置のレジスト剥離装置で用いられる本発明の有機高分子物質の除去方法について説明する。詳しくは、液晶パネルのガラス基板上にノボラック型フォトリソが塗布されている場合に、該レジストを除去する方法について説明する。

【0044】まず、耐圧槽1に被洗浄物3である液晶パネルのガラス基板を入れるために蓋2を開ける(図2(a))。表面に除去対象の有機高分子物質であるレジストが付着しているガラス基板を耐圧槽1内に収納し(図2(b))、蓋2を閉める(図2(c))。ガラス基板は、耐圧槽1内に複数枚並べられ、ガラス基板同士がある程度の間隔を置き、レジストが塗布されている面が耐圧槽1の底に対して垂直となるように並べられる。

【0045】次に、バルブ5を開放し、高圧ガス容器4から気体である炭酸ガスを耐圧槽1に注入する。耐圧槽1内の圧力が5MPaに達するまで、コンプレッサー6を動作させて昇圧する。耐圧槽1内の圧力が炭酸ガスにより5MPaになったらバルブ5を閉じる(図2(d))。

【0046】次に、高圧ポンプ8の運転を開始し(図2(e))、バルブ9を開放することで溶媒タンク7から高圧ポンプ8に流体である水を送り出す。高圧ポンプ8を経由することで圧力が5.1MPaとなった水をヒータ10に通し、200℃まで加熱する。

【0047】さらに、5.1MPa、200℃となった水、すなわち亜臨界状態の水に、除去促進成分としてアンモニア水を混合する。除去促進成分タンク12に貯蔵されているアンモニア水は、高圧ポンプ13で昇圧され、バルブ14を経て、ヒータ10で加熱された水に混合される(図2(f-2))。アンモニア水が混合された亜臨界状態の水を、ノズル11を経てガラス基板に向けて圧散する(図2(f-1))。

【0048】アンモニア水を全く混合させない場合のレジストの除去時間は10分であるが、アンモニア水を亜臨界状態の水に10ppmとなるように混合させた場合には5分であり、レジストの除去時間を短縮することができる。

【0049】前記除去促進成分としては、アンモニア水のほか、フッ酸水溶液、塩酸水溶液、硝酸水溶液、燐酸水溶液、過酸化水素水など用いてもよい。また、ガラス基板上に圧散する流体として、亜臨界状態の水を用いてい

るが、超臨界状態の水でもよい。なお、前記除去促進成分は、場合によっては、亜臨界状態の水に混合させなくてもよい。

【0050】ここで、超臨界状態とは、物質固有の臨界圧力、臨界温度の双方を超えた状態のことを指し、亜臨界状態とは、物質固有の臨界圧力の1/5、臨界温度の1/5の双方を超えた状態のことを指す。なお、水の臨界圧力は22.1MPa、臨界温度は374℃である。

【0051】亜臨界状態ないし超臨界状態の流体は、気体に比べて密度が大きく、液体に比べて粘性が小さいため、ガラス基板の微細な部分に浸透しやすく、反応性も高い。よって、流体として、亜臨界状態の水を用いることで、ガラス基板上のレジストを安価に除去することができる。

【0052】上述するように、耐圧槽1に炭酸ガスを充填し、アンモニア水を混合した亜臨界状態の水をガラス基板上に圧散することで、圧散圧力によって物理的にレジストを除去できるとともに、前記亜臨界状態の水による溶解または分解によって化学的にレジストを除去することができる(図2(g))。

【0053】また、従来技術のように耐圧槽1に亜臨界状態の水を満たすのではなく圧散するので、反応性の高い亜臨界状態の水が耐圧槽1の内壁に長時間接触せず、耐圧槽1から溶出する金属不純物、有機不純物などによってガラス基板が汚染されない。

【0054】さらに、従来技術では、流体を高圧ポンプ8およびヒータ10により流体が亜臨界状態ないし超臨界状態となる高温・高圧にして、流体が有機高分子物質の除去に必要な条件に達するまで耐圧槽1に圧送する必要がある。しかしながら、高圧ポンプ8の送液能力には限界があるので、高温・高圧の流体を耐圧槽1に満たすには長時間を要する。したがって、短時間で流体の圧力を上昇させる場合には、高圧ポンプ8およびヒータ10の能力を大きくする必要がある。

【0055】一方、本発明では耐圧槽1に高温・高圧の流体を大量に満たすのではなく、流体を圧散して被洗浄物にかける。つまり、予め所定の圧力の気体が充填された耐圧槽1に、高温・高圧の少量の流体を少しずつ圧散することで有機高分子物質を除去するので、一度に大量の流体を高温・高圧にし、圧送する必要がない。したがって、高圧ポンプ8およびヒータ10の能力を大きくする必要もなく、流体の圧力上昇に係る時間を短縮でき、処理に必要なタクトタイムを短縮できる。

【0056】実際、同じ送液能力のポンプを用いた場合の、従来の除去方法と本発明における除去方法の処理時間を比較すると、約10倍の差があり、本発明における除去方法によれば、処理時間を大幅に短縮することができる。

【0057】ノズル11としては、層状に流体を圧散するスリットノズルを用いる。このスリットノズルを、た



例えばガラス基板と並行となるように複数配置する。スリットノズルは、流体を層状に圧散できるので、亜臨界状態の水をガラス基板に圧散した場合、周囲に飛び散りにくく、耐圧槽 1 の内壁に亜臨界状態の水がかかりにくいため、耐圧槽 1 の腐食を防止する効果が高い。

【0058】また、ノズル 11 としては、霧状に流体を圧散する噴霧ノズル、単一平面の扇形膜状に流体を圧散するシャワーノズルなどを用いてもよい。これらのノズルは、流体の圧散量を削減する効果が高い。さらに、シャワーノズルは、流体の圧散圧力を利用した高压シャワー洗浄によるレジストの物理的除去の効果が高い。上述したノズルは、単独で用いてもよいし、併用してもよい。

【0059】ノズル 11 から圧散される水の圧力と耐圧槽 1 内の圧力の差は、好ましくは  $490 \text{ kPa}$  ( $5 \text{ kgf/cm}^2$ ) 以下である。圧力差を  $490 \text{ kPa}$  以下とするのは、圧力差が  $490 \text{ kPa}$  より大きいと、壊れやすいガラス基板のレジストを除去する場合に、圧散圧力によりガラス基板が破損しやすくなるからである。

【0060】次に、除去されたレジストを含んだ亜臨界状態の水を、圧力調整バルブ 15 を通過させて耐圧槽 1 から排出し、減圧容器 16 に回収する(図 2 (h))。かかる亜臨界状態の水の耐圧槽 1 からの排出は、ガラス基板への亜臨界状態の水の圧散と並行して行われる。

【0061】減圧容器 16 への排出を促進する方法としては、耐圧槽 1 と減圧容器 16 との間に圧力差または高低差を設け、それらを利用する方法、および、耐圧槽 1 を傾斜させる方法が挙げられる。かかる方法は、単独で用いてもよいし、併用してもよい。

【0062】このとき、圧力調整バルブ 15 から耐圧槽 1 内の炭酸ガスが絶えず抜けていくために、時々、バルブ 5 を開放して炭酸ガスを耐圧槽 1 に送り込むことで、耐圧槽 1 内の圧力を  $5 \text{ MPa}$  に保つ。

【0063】上でも述べたように、従来技術では、反応性が高まった流体を耐圧槽 1 に満たすため、耐圧槽 1 の内壁の金属材料が溶かされ、その溶出した金属材料により被洗浄物 3 が汚染されることがある。特に被洗浄物 3 が、半導体、液晶パネルのガラス基板などの場合、溶出する金属による汚染は製品の歩留まりに致命的なダメージを与える。たとえば、耐圧槽 1 の材料としてステンレス鋼材料である SUS 316L を使用した場合、表面に安定な酸化皮膜を形成した場合でも、約  $0.1 \text{ mm/日}$  の速度で、表面が腐食されていく。腐食され溶出した金属は、ガラス基板に付着し、液晶パネルのガラス基板としての用を成さなくなる。本発明では、この問題が解決され、亜臨界状態の水を耐圧槽 1 に長時間滞留させず速やかに排出するので、前記汚染が起こらない。

【0064】減圧容器 16 に回収された水は、耐圧槽 1 で与えられた温度および圧力条件から外れるため、レジストの除去性能が急速に失われ、減圧容器 16 内に除去

された有機物質が析出する。流体が亜臨界状態の水の場合には、レジストの分解反応が優先的に起こり、ベンゼン骨格を持つ分子量  $100 \sim 200$  程度の有機物質が析出する。

【0065】減圧容器 16 内の上澄み水は、高低差もしくはポンプを利用して溶媒分離タンク 17 へ排出され、活性炭、イオン交換樹脂、バイオ処理、UV 殺菌、半透膜などの排水処理装置(図示せず)、純水製造装置(図示せず)などを経て再度レジスト除去の流体として使用される。

【0066】ガラス基板に  $5.1 \text{ MPa}$ 、 $200^\circ\text{C}$  である亜臨界状態の水を圧散しているにもかかわらず、レジストの分解反応により熱が発生するため、ガラス基板上のレジスト表面温度は  $220^\circ\text{C}$  に達する。これを利用し、除去反応の終了時期を、ガラス基板表面の温度変化、反応し終えた亜臨界状態の水の温度変化などを測定することで判断する。かかる除去反応の終了時期は、亜臨界状態の水の圧力変化を測定することで判断してもよい。すなわち、除去反応が連続的に進んでいる間は、耐圧層 1 内の圧力が上昇し続ける。除去反応が終了に近づく、耐圧層 1 内の圧力の上昇率が減少していく。また上述したように、耐圧層 1 から亜臨界状態の水を排出することで減少する耐圧層 1 内の圧力を一定にするために、バルブ 5 を開放して炭酸ガスを耐圧層 1 に送り込み、耐圧層 1 内の圧力を  $5 \text{ MPa}$  に保っている。したがって、このバルブ 5 の開放から次のバルブ 5 の開放までの間隔が、反応初期と比べて、反応終期の方が狭くなっていく。これを利用して除去反応の終了時期を判断する。

【0067】次に、ノズル 11 から圧散された亜臨界状態の水が、ガラス基板からレジストを除去し終えた後、バルブ 9 とバルブ 14 を閉じて亜臨界状態の水の圧散を停止し(図 2 (i))、レジスト除去反応を停止する(図 2 (j))。

【0068】次に、耐圧槽 1 から十分に亜臨界状態の水を排出した後に、圧力調整バルブ 15 の開度を変えて、耐圧槽 1 の圧力を大気圧にまで減圧する(図 2 (k))。ガラス基板は、耐圧槽 1 内の圧力を急激に減ずることによる断熱膨張により急冷される。このまま、蓋 2 を開けてガラス基板を取り出すと、結露してしまう場合がある。これを防止するために、加熱ガス製造装置 19 により作られた加熱窒素をバルブ 18 を通してガラス基板に噴射する(図 2 (l))。

【0069】このとき、均一に加熱ガスを噴射するため、ノズルを耐圧槽 1 の内側に設け、バルブ 18 と接続してもよい。かかるノズルを使用することで、窒素使用量を半分にできる。なお、本発明の実施形態では、加熱窒素を用いたが、他のガスを用いてもよい。

【0070】加熱窒素により、ガラス基板が露点以上に暖められたら、蓋 2 を開けてガラス基板を取り出す(図

2 (m) )。

【0071】従来ではレジスト剥離に、高価な溶剤やオゾンを使用しなければならず、排ガス処理、溶剤購入、溶剤処理などの費用が必要となるが、上述したように、本発明の有機高分子物質の除去方法を、液晶パネル製造装置のレジスト剥離装置で用いた場合、流体として安価な水を使用し、特別な処理も必要としないため、かかる装置では安価にレジスト剥離を行える。

【0072】上述した実施の形態では、本発明の有機高分子物質の除去方法を、液晶パネル製造装置のレジスト剥離装置で用いた場合について説明したが、半導体基板製造装置、太陽電池製造装置、オプトデバイス製造装置などにおけるレジスト剥離装置で用いてもよい。

【0073】また、被洗浄物3であるガラス基板に塗布されたレジストを除去する場合について述べたが、被洗浄物3が、ガラス基板以外のワーク（半導体ウエハ、ガラス材、セラミックス材など）、治具、工具、装置などであっても本発明を適用できる。

【0074】また、除去対象のレジストとしては、ノボラック型フォトリソレジストだけでなく、ネガ型ノボラック樹脂レジスト、ポジ型ゴム系レジストなどを除去する場合でも同様の結果が得られる。なお、反応時間は、レジストの付着量、硬化条件、不純物量、放置時間、有機成分などにより変化する。

【0075】さらに、除去対象としては、ダイオキシン、PBC、活性汚泥およびその他の有機高分子物質であっても本発明を適用できる。

【0076】流体としては、水に限らず、亜臨界状態ないし超臨界状態の極性溶媒を用いてもよい。また、圧力・温度が大気圧・室温よりも高く、かつその密度が0.1 g/cm<sup>3</sup>以上である流体であれば、本発明における流体として用いてもよい。

【0077】前記極性溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、酢酸、フェノール、DMSO（ジメチルスルホキシド）などの水に溶解する極性溶媒が挙げられ、これらを用いても同様の結果が得られる。このとき、処理時間、温度、圧力などは水を用いる場合とは異なり、各極性溶媒固有の条件となる。また、使用する極性溶媒の種類によっては、分解反応が優先的に起こる場合と、溶解反応が優先的に起こる場合がある。たとえば、DMSOを流体に使用した場合には、溶解反応が優先的に起こる。

【0078】上述した実施の形態では、耐圧槽1に充填する気体として、不活性ガスである炭酸ガスを用いたが、他の不活性ガスでもよい。

【0079】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、耐圧槽内に反応性の高い流体を満たす必要がなく、該流体が耐圧槽の内壁に長時間接触しないので、耐圧槽から溶出する

金属不純物、有機不純物などによる被洗浄物の汚染を防止することができる。また、流体が有機高分子物質の除去に必要な条件に達するまで、長時間高圧ポンプにて流体を圧送するが必要ないので、溶媒の圧力上昇に係る時間を短縮し、処理に必要なタクトタイムを短縮することができる。

【0080】また本発明によれば、半導体ウエハ、ガラス材またはセラミックス材などのワークに付着したレジストなどの有機高分子物質の除去ができる。

【0081】また本発明によれば、前記流体が、亜臨界状態ないし超臨界状態の水、もしくは亜臨界状態ないし超臨界状態の極性溶媒であるので、かかる流体が物質中を拡散しやすく、被洗浄物の微細な部分に浸透しやすい。よって、より確実に短時間で有機高分子物質を除去できる。また、水および極性溶媒は安価であるため、有機高分子物質の除去コストを抑えることができる。

【0082】また本発明によれば、前記気体が、不活性ガスであるので、被洗浄物と化学反応を起こすといったことがなく、取り扱いも容易である。また、不活性ガスは安価であるため、有機高分子物質の除去コストを抑えることができる。

【0083】また本発明によれば、前記ノズルを用いるので、被洗浄物に向けて効率よく圧散でき、耐圧槽の内壁に流体が飛び散りにくい。したがって、該流体が耐圧槽の内壁に長時間接触しないので、耐圧槽から溶出する金属不純物、有機不純物などによる被洗浄物の汚染を防止することができる。また、圧散による被洗浄物にかかる流体の圧力が強いので、有機高分子物質をより確実に除去できる。

【0084】また本発明によれば、流体に、有機高分子物質の除去促進をする除去促進成分を添加するので、被洗浄物に付着または溶着した有機高分子物質の除去をより確実に短時間で行える。したがって、有機高分子物質の除去時間を短縮できる。

【0085】また本発明によれば、耐圧槽から被洗浄物を取り出す前に、加熱されたガスにより被洗浄物を昇温するので、耐圧槽内を減圧した後、被洗浄物を耐圧槽から取り出すときに生じる結露を防ぐことができる。

【0086】また本発明によれば、流体の圧散と並行して、除去された有機高分子物質が混入した流体を耐圧槽から排出するので、被洗浄物から除去された有機高分子物質を含んだ流体が耐圧槽内に溜まらず、該流体が耐圧槽の内壁に長時間接触しない。したがって、耐圧槽から溶出する金属不純物、有機不純物などによる被洗浄物の汚染を防止することができる。

【0087】また本発明によれば、前記気体充填手段により耐圧槽に充填された気体と前記流体圧散手段により圧散される流体との圧力差は、490 kPa以下であるので、圧散による力で被洗浄物を破損させることなく有機高分子物質を除去できる。



13

【0088】また本発明によれば、被洗浄物に付着または溶着した有機高分子物質の除去が終了した時期を、被洗浄物の表面の温度変化、流体の圧力変化、および流体の温度変化のうち、少なくとも1つを利用して判定するので、被洗浄物に付着または溶着した有機高分子物質の除去が終了した時期を正確に判定することができる。したがって、有機高分子物質の除去を確実に行うことができる。

【0089】また本発明によれば、耐圧槽内の被洗浄物に流体を圧散する工程により、前記被洗浄物に付着または溶着した有機高分子物質を除去するので、耐圧槽内に反応性の高い流体を満たす必要がなく、該流体が耐圧槽の内壁に長時間接触しない。したがって、耐圧槽から溶出する金属不純物、有機不純物などによる被洗浄物の汚染を防止することができる。また、流体が有機高分子物質の除去に必要な条件に達するまで、長時間高圧ポンプにて流体を圧送するが必要ない。したがって、溶媒の圧力上昇に係る時間を短縮し、処理に必要なタクトタイムを短縮することができる。

【0090】また本発明によれば、有機高分子物質が除去された前記被洗浄物を前記耐圧槽から取り出すために、前記耐圧槽内の圧力を大気圧に減圧するので、耐圧槽から安全に被洗浄物を取り出すことができる。

【0091】また本発明によれば、流体を圧散することで除去された有機高分子物質が混入した流体を前記耐圧槽から排出するので、耐圧槽内に除去された有機高分子\*

14

\*物質が混入した流体が該耐圧槽内に溜まらず、該流体が耐圧槽の内壁に長時間接触することがない。したがって、耐圧槽から溶出する金属不純物、有機不純物などによる被洗浄物の汚染を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

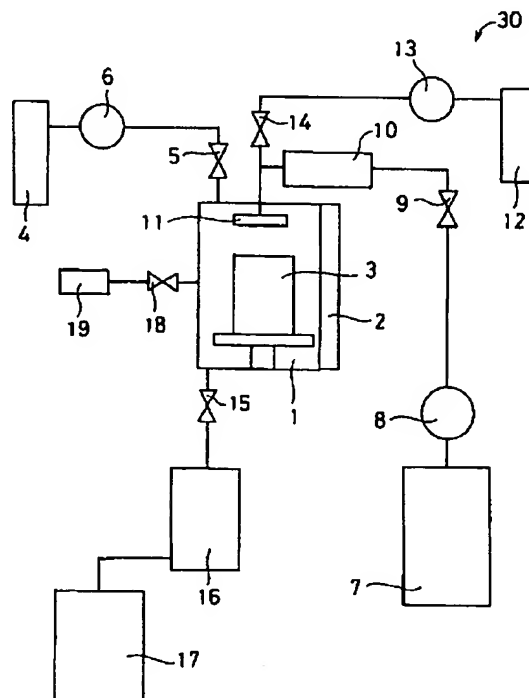
【図1】本発明の実施の一形態である有機高分子物質の除去装置30の概略図である。

【図2】本発明の実施の他の形態である有機高分子物質の除去方法を示す工程図である。

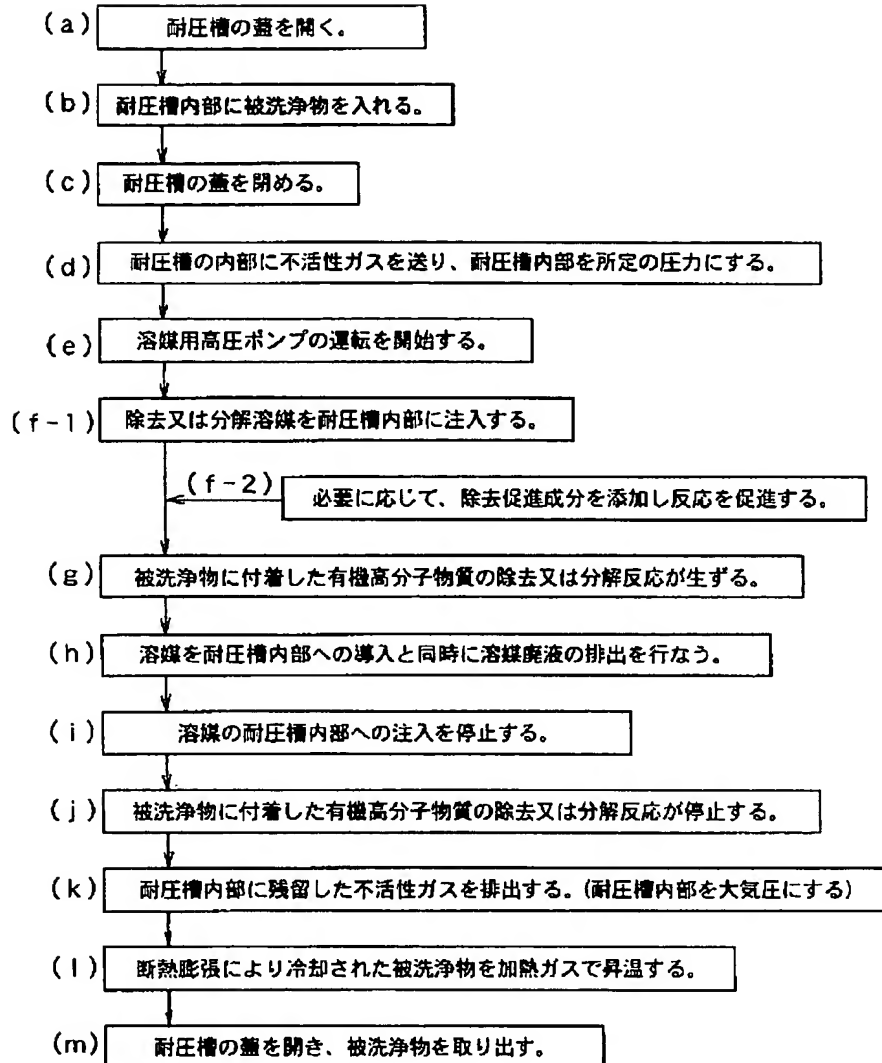
【符号の説明】

- 1 耐圧槽
- 2 蓋
- 3 被洗浄物
- 4 高圧ガス容器
- 5, 9, 14, 18 バルブ
- 6 コンプレッサー
- 7 溶媒タンク
- 8, 13 高圧ポンプ
- 10 ヒータ
- 11 ノズル
- 12 除去促進成分タンク
- 15 圧力調整バルブ
- 16 減圧容器
- 17 溶媒分離タンク
- 19 加熱ガス製造装置

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
B 0 8 B	3/08	B 0 8 B	3/08 Z
	5/00		5/00 Z
	7/00		7/00
H 0 1 L	21/027	H 0 1 L	21/30 5 7 2 B
	21/306		21/302 H
	21/3065		21/306 J

F ターム(参考) 3B116 AA46 AB01 BB21 BB82 BB90  
CD33  
3B201 AA46 AB01 BB02 BB21 BB82  
BB88 BB90 BB95 BB99 CD33  
5F004 AA14 BA19 CA02 DB26  
5F043 AA40 BB27 CC16 DD30 EE07  
5F046 MA02 MA03 MA06 MA10